

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-503819

(43) 公表日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I		
C 0 9 D 11/10	PTN	9272-4J	C 0 9 D 11/10	PTN	
B 4 3 K 8/02		7824-4J		P G L	
C 0 9 D 139/06	P G L	7446-4J		161/00	P H D
161/00	P H D	9231-2D	B 4 3 K 8/02		B

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平7-512154	(71) 出願人	ザ、ジレット、カンパニー アメリカ合衆国マサチューセッツ州、ボス トン、ブルーデンシャル、タワー、ビルデ ィング (所在地なし)
(86) (22) 出願日	平成6年(1994)10月17日	(72) 発明者	リン、ナン-ジェ アメリカ合衆国マサチューセッツ州、パー リントン、シア、サークル、6
(86) 翻訳文提出日	平成8年(1996)4月17日	(72) 発明者	クラスマン、アンドリュウ アール、 アメリカ合衆国マサチューセッツ州、シャ ロン、マーガレット、ロード、5
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 4 / 1 1 8 4 2	(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外2名)
(87) 国際公開番号	W O 9 5 / 1 1 2 8 3		
(87) 国際公開日	平成7年(1995)4月27日		
(31) 優先権主張番号	1 3 9 , 2 2 5		
(32) 優先日	1993年10月18日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状インク

(57) 【要約】

着色剤と溶剤とを含み、水の含有量が約0~15重量%であり、粘度が約15~4,500cpsである、マーキング用具用の乾性ない液状インク。このような粘度、もしくはそれ未満の粘度のインクがインク槽に満たされているマーキング用具も開示されている。

(3)

特表平9-503819

13. 滑剤を更に含んでなる、請求項10に記載のインク。
14. 該滑剤がオレイン酸、もしくはオレイン酸ジエタノールアミンである、請求項13のインク。
15. 該着色剤が顔料である、請求項10に記載のインク。
16. ゲル化剤を更に含んでなる、請求項15に記載のインク。
17. 分子量が約 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ ドルトンであるポリマーを一種またはそれより多くと、着色剤と、溶剤とからなり、一種またはそれより多い該ポリマーの全量が該インクの約0.05～2.5重量%であり、水の含有量が該インクの約0～15重量%である、マーキング用具用の消せない液状インク。
18. 一種またはそれより多い該ポリマーの全量が該インクの約0.05～1重量%である、請求項5に記載のインク。
19. 一種またはそれより多い該ポリマーの全量が該インクの約0.3重量%である、請求項6に記載のインク。
20. 一種またはそれより多い該ポリマーがポリビニルピロリドンを含む、請求項19に記載のインク。
21. 一種またはそれより多い該ポリマーがケトン/ホルムアルデヒド樹脂を更に含む、請求項20に記載のインク。
22. 滑剤を更に含んでなる、請求項19に記載のインク。
23. 該滑剤がオレイン酸、もしくはオレイン酸ジエタノールアミンである、請求項22のインク。
24. 該着色剤が顔料である、請求項19に記載のインク。
25. ゲル化剤を更に含んでなる、請求項24に記載のインク。
26. 本体、該本体内のインク溜、及び該インク溜に入った消せない液状インクからなるマーキング用具であって、該インクが着色剤と溶剤とからなり、水の含有量が約0～15重量%であり、粘度が約15～4,500cpsであるもの。
27. 該インクの粘度が約50～2,000cpsである、請求項26に記載のマーキング用具。

(2)

特表平9-503819

## 【特許請求の範囲】

1. 水の含有量が約0～15重量%であり、粘度が約15～4,500cpsである、着色剤と溶剤とからなるマーキング用具用の消せない液状インク。
2. 該インクの粘度が約50～2,000cpsである、請求項1に記載のインク。
3. 該インクの粘度が約100～1,000cpsである、請求項2に記載のインク。
4. 該インクの粘度が約150～600cpsである、請求項3に記載のインク。
5. 分子量が約 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ ドルトンのポリマーを一種またはそれより多く、更に含んでなり、一種またはそれより多い該ポリマーの全量が該インクの約0.05～2.5重量%である、請求項1、2もしくは3に記載のインク。
6. 一種またはそれより多い該ポリマーの全量が該インクの約0.05～1.0重量%である、請求項5に記載のインク。
7. 一種またはそれより多い該ポリマーの全量が該インクの約0.3重量%である、請求項6に記載のインク。
8. 分子量が約 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ ドルトンのポリマーを一種またはそれより多く、更に含んでなり、一種またはそれより多い該ポリマーの全量が該インクの約0.05～2.5重量%である、請求項4に記載のインク。
9. 一種またはそれより多い該ポリマーの全量が該インクの約0.05～1重量%である、請求項8に記載のインク。
10. 一種またはそれより多い該ポリマーの全量が該インクの約0.3重量%である、請求項9に記載のインク。
11. 一種またはそれより多い該ポリマーがポリビニルピロリドンを含む、請求項10に記載のインク。
12. 一種またはそれより多い該ポリマーがケトン/ホルムアルデヒド樹脂を更に含む、請求項11に記載のインク。

(4)

特表平9-503819

28. 該インクの粘度が約100～1,000cpsである、請求項27に記載のマーキング用具。

29. 該インクの粘度が約150～600cpsである、請求項28に記載のマーキング用具。

30. 分子量が約 $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ ドルトンのポリマーを一種またはそれより多く、更に含んでなり、一種またはそれより多い該ポリマーの全量が該インクの約0.05～2.5重量%である、請求項29に記載のマーキング用具。

31. 一種またはそれより多い該ポリマーの全量が該インクの約0.05～1重量%である、請求項30に記載のマーキング用具。

32. 一種またはそれより多い該ポリマーの全量が該インクの約0.3重量%である、請求項31に記載のマーキング用具。

33. 本体、該本体内のインク溜、及び該インク溜に入った消せない液状インクからなるマーキング用具であって、該インクが分子量が約 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ ドルトンのポリマーを一種またはそれより多く含んでなり、一種またはそれより多い該ポリマーの全量が該インクの約0.05～2.5重量%であり、水の含有量が該インクの約0～15重量%であるもの。

34. 該インクを該インク溜からマーキング用の先端に導く為の導管を有するインク供給装置、該インク溜を部分的に囲み、該供給装置を該本体に支持させる

弾性部材、及び該インク溜と該導管との連絡をコントロールする為に該供給装置と該弾性部材により形成されるバルブを更に具備してなり、それにより、該先端に力がかかると該供給装置が該本体内で引っ込み、それに呼応して、該インク溜が該弾性部材の歪みにより加圧されて該バルブが開き、該インクが該インク溜から該導管に入る、請求項26もしくは33に記載のマーキング用具。

35. マーキングの該先端がローラーボールである、請求項34に記載のマーキング用具。

36. 本体、該本体内のインク溜、該インク溜に入ったマーキング用の液状インク、該インクを該インク溜からマーキング用の先端に導く為の導管を有するインク供給装置、該インク溜を部分的に囲み、該供給装置を該本体に支持させる

(5)

特表平9-503819

弾性部材、及び該インク溜と該導管との連絡をコントロールする為に該供給装置と該弾性部材により形成されるバルブを具備してなり、それにより、該先端に力がかかると該供給装置が該本体内で引っ込み、それに呼応して、該インク溜が該弾性部材の歪みにより加圧されて該バルブが開き、該インクが該インク溜から該導管に入るようになるマーキング用具。

(6)

特表平9-503819

## 【発明の詳細な説明】

液状インク

本発明は液状インクに関する。より詳しくは、本発明はマーキング用具用の液状インクに関する。

マーキング用具、例えばペンやマーカー、は、インク溜から液状インクが供給される先端を有しており、基材、例えば紙、の表面上で移動させると液状の跡を残すこの先端により、インクが基材に塗布される。

従来のマーキング用具用の液状インクの粘度は、約5センチポイズ（「cP s」）またはそれ未満（例えば、繊維製の先端を有するペン、もしくは万年筆用）か、約7,500 cP sまたはそれを超える（例えばボールペン用）か、のいずれかである。後者には通常、一定量の重合体状物質が含まれている。

本発明の特徴の一つには、特殊な範囲の粘度を有するマーキング用具用の消せない液状インクが包含される。

従って本発明の一つの態様は、水の含有量が約0～15重量%である、マーキング用具用の消せない液状インクに関する。「消せないインク」というのは、多孔質の基材に付着させた後、普通の消しゴムで消すことのできないインクを意味する。この消せないインクには、溶剤、及びその溶剤に溶解、もしくは分散させた着色剤、例えば染料もしくは顔料、が含まれ、粘度は約15～4,500 cP sである。より好ましい粘度範囲は約50～2,000 cP s、約100～1,000 cP s、もしくは約150～600 cP s、であるが、これらに限定されない。本明細書に記載されている本発明のインクの粘度は、室温で、剪断速度300 sec<sup>-1</sup>で測定した粘度である。この液状インクには、平均分子量が約1×10<sup>4</sup>～1×10<sup>6</sup>ドルトン（好ましくは、約1×10<sup>5</sup>～6×10<sup>5</sup>ドル

トン）のポリマーが一種またはそれより多く含まれていてもよい。このようなポリマーの全量は、インクの約0.05～2.5重量%である。ポリマーの全量のより好ましい範囲は、約0.05～1.0%である。ポリマーの全含有量が約0.3%であるのが特に好ましい。適当なポリマーの例としては、ポリビニルピロリドン（「PVP」）やケトン／ホルムアルデヒド樹脂等があるが、これらに限

(7)

特表平9-503819

定されない。

一種またはそれより多い滑剤、例えばオレイン酸やオレイン酸ジエタノールアミン（「ODEA」）、を液状インクに配合して、マーキング用具とマーキングを行う基材（例えば紙）との間の接触、もしくは、ボールペンの場合には、ローラーボールとソケットとの間の接触により生じる摩擦を減らして、マーキング用具を使用する際の滑らかさを高めるのが好ましい。

液状インクに使用する着色剤は、染料（すなわち溶剤に溶けるもの）または顔料（すなわち、溶剤に溶けるといよりは分散しかしないもの）のいずれであってもよい。顔料を使用する場合には、顔料の沈降やインク漏れを防ぐ為に、インクにゲル化剤も配合するのが好ましい。

本発明の他の態様は、(i)平均分子量が約  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  ドルトン、好ましくは約  $1 \times 10^5 \sim 6 \times 10^5$  ドルトン、であるポリマー（例えばPVPやケトン／ホルムアルデヒド樹脂）を一種またはそれより多く、(ii)着色剤、及び(iii)溶剤を含み、ポリマーの全量がインクの約0.05～2.5重量%（より好ましくは約0.05～1重量%）であり、水の含有量が約0～15重量%である、マーキング用具用の消えない液状インクに関する。特に好ましい態様においては、ポリマーの全量は約0.3重量%である。同様に、必要ならば、滑剤やゲル化剤のような他の成分も、このインクに配合することができる。

尚、本発明のインクに配合する着色剤には、着色したポリマー、例えば高分子色素、は包含されない。同様に、本発明に使用するポリマーは、着色されていないことは明らかである。「ポリマー」とは、実質的に、少なくとも  $1 \times 10^4$  ドルトンの分子量をもつ繰り返し単位からなる高分子を意味する。好ましい分子量範囲は、約  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  ドルトンである。特に好ましい分子量範囲は、約  $1 \times 10^5 \sim 6 \times 10^5$  ドルトンである。

本体、本体内のインク溜、及びインク溜に入った液状インクを有するマーキング用具も、本発明の範囲に入る。この液状インクは、例えば上記のような本発明のインク、すなわち繊維製の先端を有するペンやマーカーペンに用いるのに最も適した、粘度のより低いインクである。

(8)

特表平9-503819

このマーキング用具は、インクをインク溜からマーキング用の先端に導く為の導管を有するインク供給装置、インク溜を部分的に囲み、供給装置を本体に支持させる弾性部材、及びインク溜と導管との間の連絡をコントロールする為に、供給装置と弾性部材とにより形成されるバルブを更に有するのが好ましい。これにより、先端に力がかかると供給装置が本体内で引っ込み、それに呼応して、インク溜が弾性部材の歪みにより加圧されてバルブが開き、インクがインク溜から導管に入る。尚、上記のように組み立てられたマーキング用具には、様々なマーキング用の先端（例えば、ローラーボール）を取り付けることができ、いかなる特定のタイプの先端にも限定されない。

本発明のまた別の態様は、基材、例えば紙、にマーキングを行う方法に関する。この方法には、上記の本発明の液状インクの一つを供給する工程と、その液状インクを基材の表面に塗布してマーキングを形成させる工程が含まれる。

本発明の一つの特徴は、言こうとする表面に先端を押し付けた時だけ、低粘度のインクをマーキング用の先端に送る、バルブ付きインク供給装置を使用することである。先端への流れを制限するこのバルブがないと、低粘度のインクがマーキング用の先端から漏れやすい。このバルブ付きインク供給装置を用いることにより、使用時の筆記摩擦のより少ない低粘度のインクの使用が可能となる。

本発明の他の特徴と利点は、以下の図面や好ましい態様の説明、また添付した特許請求の範囲から明らかになるであろう。

図面を先ず簡単に説明する。

図1は、本発明の実施態様による繊維製の先端を有するペンの前端部の軸方向の断面図であり、バルブは閉じた状態で示されている。

図2は、図1に対応する図であるが、バルブは開いている。

図3は、本発明の他の実施態様による繊維製の先端を有するマーカーペンの前端部の縦方向の断面図であり、バルブは閉じたものが示されている。

図4は、図3に対応する繊維製の先端を有するマーカーペンであるが、バルブは開いている。

図5は、ローラーボールを有する、本発明のマーキング用の先端である。



(9)

特表平9-503819

本発明の液状インクを製造するのに用いる着色剤は、染料、もしくは顔料のいずれであってもよい。染料の例には、ソルベントブルー 38、ソルベントバイオレット 8、バーシックブルー 7、ソルベントレッド 125、ソルベントブラック 46 が包含されるが、これらに限定されない。一方、ピグメントブルー 6、フタロブルー、ピグメントブルー 15、2、及びカーボンブラックは顔料の例である。所望の色や色彩およびその他を得る為に、液状インクに染料、もしくは顔料を一種より多く用いることができる。液状インクの粘度は、その染料含有量を変えることにより「微調整」することもできる。

溶剤の選択は、とりわけ、使用する染料もしくは顔料に依存する。液状インクの製造に適当な溶剤には、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、フェニルセロソルブ、エチレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコール、及びオクチレングリコールが包含されるが、これらに限定されない。一例として、ソルベントブルー 38 を溶解する為には、ジエチレングリコールモノエチルエーテルを使用することができる。一方、顔料は、高剪断混合装置を用いるといった、

当該技術分野で良く知られている手法により溶剤に分散させることができる。尚、低揮発性（例えば、沸点が 180℃ よりも高い）で高吸湿性の溶剤が好ましい。また、染料の溶解性、もしくは顔料の分散性を改良する為に、又はインクの粘度を「微調整」する為に、液状インクに一種より多くの溶剤を含ませることができる。

しかしながら、粘度のより大きな調節は、平均分子量が約  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  ドルトンのポリマーを一種またはそれより多く、液状インクに配合することによりなされる。このようなポリマーの例には PVP やケトン/ホルムアルデヒド樹脂が包含されるが、これらに限定されない。尚、PVP は、液状インクの粘度に関係するだけではなく、弾性剤としても役立つ。「弾性剤」とは、使用中に、マーキング用具のマーキング用の先端にインクが余分に出てこないようにさせる、液状インクに含まれる成分を意味する。余分なインクが出てくるのを減らすか、もしくはなくす為に、必要ならば、適当な弾性剤を、その分子量にかかわら

(10)

特表平9-503819

ず、液状インクに配合することもできる。

マーキング用具とマーキングのなされる基材との間、もしくはボールペンのボールとソケットとの間の接触により生じる摩擦を減らし、また使い始めに固くならないようにする為に、本発明の液状インクには、オレイン酸やオレイン酸ジエタノールアミンのような滑剤も含ませることができる。

液状インクを製造するのに顔料を使用する場合には、顔料の沈降やインク漏れを防ぐ為に、インクにゲル化剤を含ませてもよい。ゲル化剤を液状インクに添加して、インクに降伏点を与え、またインクを剪断減粘性にして顔料の沈降を遅らせる。

本発明の液状インクは、マーキング用の液体をインク溜からマーキング用の先端に導く為の供給装置を有するマーキング用具に使用するのが最も適している。この供給装置は、弾性のあるダイヤフラムにより支持されており、ダイヤフラム

はインク溜を部分的に囲み、供給装置と共にバルブを形成している。マーキング用具の先端を基材の表面に当てた時に供給装置が引っ込んで、ダイヤフラムがインク溜に入った液体を加圧してバルブを明け、それにより液体が先端にポンプ式に押し出される。

このような「ダイヤフラムバルブ」の例として、我々は、国際公開第W093/05966号明細書（発行日：1993年4月1日）を引用する。このPCT出願の図5、図6、図7、図8、及び図14を、本明細書の図面にそれぞれ図1、図2、図3、図4、及び図5として含めた。

本明細書の図1、及び図2に示されているのは、繊維製の先端を有するペンである。前端にはめ込まれた、円筒状のピストン26の入った軸方向の中ぐり孔を有する円錐頭部25により、ワッシャー6がバレル1中に保持されている。ピストンから伸びているのは、円錐頭部の前端から突き出して筆記用の先端となる、自由端を有する繊維製のロッド27である。バルブスリーブ15中の開口部16は、筆記用の先端にかけられた力により、図2に示されているように、繊維製のロッド、ピストン、及びバルブスリーブからなる供給集成装置が引っ込み、ワッシャー6が撓んでバルブが開いた時に、インクをインク溜から繊維製のロッドの

(11)

特表平9-503819

後端に送るのに役立つ。

本明細書の図3、及び図4に図解されているのは、繊維製の先端を有するハイライターである。ワッシャー6は、バレル1にはめ込まれたチューブ状のノズピース30により、バレルの前端内に止められている。繊維製のコア33はノズピース内に位置しており、ベアリング34によりノズピースに関してスライドして動くヘッド部分を有する。ヘッドの自由端はノズピースから突き出るように配置されており、マーキング液で幅の広い線が塗れるように、縁の広い形になっている。コアの後端によりワッシャー6の中央域が押される。このコア後端には、供給導管14と、チューブを取り囲むバルブスリーブ15を有する中心チ

ューブを入れる為に、凹部が設けられている。マーカークの先端を基材の表面に押し付けると、コア33が引込み、弾性のあるワッシャー6が後方に撓んでバルブが開き、インク溜が加圧される。それにより、開口部16と供給導管14を経て液体がコアに供給され、コア中のダクトに沿って先端に運れて、液体が基材に塗布される。

図5に示されているのは、図1～3に示されているようなペンのスリーブにはめ込むことのできる、先端にローラーボールを有する集成体である。ボールのハウジング65は、チューブ状のケース67内に、供給ロッド66と共に入れ子式にはめ込まれている。供給ロッドには、マーキング用の液体をボール69に導く、軸方向の中ぐり孔68がある。図には、小さい第二インク溜70がボールのすぐ後ろにボールハウジングにより形成されているが、場合によっては、このインク溜を設ける必要がないか、もしくは必要に応じてインク溜の容積をもっと大きくしてもよい。以下に記載する二つの実行例は、単に説明の為だけのものであって、他の開示部分をいかようにも限定するものではない。これら二つの実行例に於いて、合計11種類の異なる本発明の液状インク、すなわち表1～4に示されている配合物9-1、9-2、9-3、9-4、9-5、9-6、10-1、11-1、11-2、11-3、及び13-1、を調製した。一方、表1～3に示されている配合物9-0と10-0は、いずれも先行技術の液状インクである。

(12)

特表平9-503819

表1～4中で使用されているコード名、及び略語は、以下の溶剤、染料、ポリマー、及び滑剤を表す。

PM71 : Ashland Chemical社 (米国オハイオ州ダブリン) のジエチレングリコールモノエチルエーテル

PM78 : Ashland Chemical社 (米国オハイオ州ダブリン) のフェニルセロソルブ

PM74 : Henkel Emery Group (米国ニュージャージー州ホボケン) のオレイン酸

PM83 : Ashland Chemical社 (米国オハイオ州ダブリン) のジプロピレングリコール

PM81 : BASF社 (米国ニュージャージー州バーシッパニー) のポリビニルピロリドン「PVP K-90」(平均分子量  $3.6 \times 10^5$ )

PM21 : Gillette社 (米国マサチューセッツ州ボストン) のソルベントブルー38

PM24 : BASF社 (米国ニュージャージー州バーシッパニー) のソルベントバイオレット8「ネプチュンバイオレットベース」

PM25 : BASF社 (米国ニュージャージー州バーシッパニー) のベーシックブルー7「バソニルブルー636」

PM259 : BIMA社 (フランス) のソルベントブラック46「セビゾールファーストブラックCN」

レジンスK : Huls America社 (米国ニュージャージー州ロックレイ) のケトン／ホルムアルデヒド樹脂

ODEA : Rhone-Poulenc社 (米国ニュージャージー州モンモリスジャンクション) のオレイン酸ジエタノールアミン「アルカミドDO2805」

#### 例1 : 青色インク

下記の表1に示されている組成の、9-0～9-6の七種類の青色インクを調製した。それぞれのインクの粘度、摩擦係数、塗布量、及び付着量を測定した。

(13)

特表平9-503819

「塗布量」とは、マーキング用具から基材に塗布されたインクの量を意味する。

インクの粘度は、Haake Buchler Instruments Inc. (米国ニュージャージー州サドルブルック) 製の「Haake CV-100ビスコメーター」を用い、ME-15センサーシステム使用して、室温で、剪断速度  $300 \text{ sec}^{-1}$  で測定した。

ボールペンの筆記摩擦は、Schaevitz Engineering Corporation (米国ニュー

ジャージー州ベンサンケン) 製の「Schaevitzフォース・トランスデューサー、モデルNo. STD-G-100」を用いた摩擦計で、紙の表面をスライドするボールペンの摩擦力を測定して得た。ボールペンでの筆記は、60ポンドの白色の紙に、筆記速度22フィート/分で、筆記角度を水平から60度とし、筆圧200グラムで行った。「摩擦係数」は、筆記摩擦を筆圧で割ったものと定義する。

ボールペンの塗布量は、The Hartley Company (米国カリフォルニア州コスタメサ) 製の「Hartleyライト・テスト・マシン、モデルW-10」を用い、筆記速度22フィート/分、筆圧125グラムで測定する。「塗布量」は、音かれた線185フィートについてのインクのミリグラムと定義する。一方、「付着量」は、塗布量の測定終了時に、マーキング用具の先端に付着しているインクの重量(mg)と定義する。

筆記摩擦、塗布量、及び付着量の測定には、異なる二種類のボール状のペン先、451SSペン先、及びフレックス474ペン先を用いた。451SSペン先はステンレススチール製のペン先で、1mmのタングステンカーバイド製ボールを使用したものであった。一方、フレックス474ペン先はニッケルシルバー製のペン先で、1mmのタングステンカーバイド製ボールを使用したものであった。

(14)

特表平9-503819

表 1

	組成 (重量%)						
	9-0	9-1	9-2	9-3	9-4	9-5	9-6
PM71	19.8	25.8	25.5	25.6	25.5	25.7	24.8
PM78	19.8	25.8	25.5	25.5	25.5	25.7	24.8
PM83	9.9	12.8	12.7	12.7	12.6	12.7	12.3
PM74	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
レジンスK	14.6	0.0	0.7	0.5	0.6	0.0	0.0
PM81	0.3	0.0	0.0	0.1	0.2	0.3	2.5
PM21	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
PM24	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
PM25	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
粘度 <sup>1</sup>	12500	350	380	400	520	460	4800
摩擦係数							
フレックス474	0.16	0.11	0.11	0.11	0.10	0.10	0.13
451SS	0.18	0.14	—	—	—	—	—
塗布量 <sup>2</sup>							
フレックス474	18.0	20.0	22.2	16.7	15.1	16.2	14.9
451SS	17.1	18.3	—	—	—	—	—
付着量 <sup>3</sup>							
フレックス474	0.37	0.47	0.27	0.90	0.13	0.10	0.10
451SS	0.13	0.30	—	—	—	—	—

1. 単位はセンチポイズ、もしくはcps

2. 単位はmg/185フィート

3. 単位はmg

表1に示されるように、二つのポリマー、PM81（すなわちPVP）、及びレジンスKの量を変えることにより、インクの粘度を調節した。筆記摩擦（それ

(15)

特表平9-503819

は摩擦係数に比例する)は、粘度の低いインクを使用すると、大きく低下した。

更に、三種類の青色インク、11-1、11-2及び11-3を調製した(下記の表2を参照のこと)。9-5と同様に、11-1、11-2、及び11-2のポリマー含有量は、いずれも0.3%(すなわち、0.3%PVP)であった。しかしながら、11-1、及び11-2には、各染料(すなわち、PM21、PM24及びPM25)がそれぞれ10%、及び20%多く含まれているという点で、9-5とは異なっていた。一方、11-3には、9-5と同じ合計量の染料(すなわち、PM21、PM24及びPM25)が含まれていた。但し、11-3のPM24の含有量は、9-5のその二倍であった。粘度、摩擦係数、付着量、及び塗布量を、上記と同じ手順に従って測定した。表2に示すように、これら三種類のインクは、いずれも9-5よりやや高い筆記摩擦をもたらした。

これら三種類のインクの線濃度も、Kollmorgen Corp. (米国ニューヨーク州ニューバーグ)のMacbeth Divisionにより製造された光反射測定装置「Macbeth POM II」とフィルターAを用いて測定した。線濃度は、書かれた線の濃さの尺度であって、この場合、%反射率である。%反射率の値が低い程、線が濃い。完全な黒色の%反射率の値は、ゼロである。表2に示すように、三種類のインクは、いずれも満足な線濃度を示した。

更に液状インク13-1を調製し、そのさまざまな特性を測定して、11-3、9-0、及び11-2の特性と比較した(以下の表3を参照のこと)。塗布量を除くその他の特性を、上記と同じ手順に従って測定した。塗布量は、Anja Engineering Corporation (米国カリフォルニア州モンロビア)製の「ANJ Aライト・テスト・マシンW-10モデルB」を用い、筆記速度22フィート/分、筆圧200グラムで測定した。

13-1が11-3と異なる点は、13-1には単一の染料、PM71、のみが含まれているということだけであった。これに対し、11-3には三種類の染料、PM71、PM78及びPM83、が含まれていた。PM71の粘度は、PM78もしくはPM83の粘度よりも低いので、13-1は11-3よりも粘度が低い。表3に示すように、13-1と11-3の筆記摩擦、付着量、塗布量、

(15)

特表平9-503819

及び線濃度は非常に似ていた。どちらのインクも、先行技術のインクである9-0よりも非常に低い筆記摩擦をもたらした。

表3\*

	組成(重量%)		
	13-1	11-3	9-0
PM71	64.1	25.7	19.8
PM78	0.0	25.7	19.8
PM83	0.0	12.8	9.9
PM74	2.0	2.0	2.0
レジンスK	0.0	0.0	14.0
PM81	0.3	0.3	0.3
PM21	22.0	22.0	25.4
PM24	7.9	7.9	3.9
PM25	3.7	3.7	4.3
合計	100.0	100.0	100.0
粘度	150	450	12500
摩擦係数†	0.11	0.11	0.16
付着量†	0.5	0.5	0.4
塗布量†	17.8	16.9	18.0
線濃度†			
初期	15.5	16.6	18.3
185fl 後	14.5	14.8	15.3

\*ここでは、表1の脚注1～3が適用される。

†フレックス474ペン先を使用した。

## 例2：黒色インク

二種類の黒色インク、10-0、及び10-1を調製した(以下の表4を参照



(17)

特表平9-503819

のこと)。10-0は先行技術の高粘度のインクであって、ポリマーの含有量は27.2%、すなわち、SKレジン27%、及びPM81(PVP)0.2%、であった。これに対し、10-1にはいかなるポリマーも含まれていなかった。その結果、10-1は粘度が非常に低く(60cP)、ペン先がフレックス474であるボールペンを用いた場合、10-0よりも非常に低い筆記摩擦をもたらした。

表4

	組成(重量%)	
	10-0	10-1
PM71	17.8	27.9
PM78	30.3	47.4
PM74	1.0	1.0
ODEA	27.0	1.0
レジンSK	27.0	0.0
PM81	0.2	0.0
PM259	22.7	22.7
合計	100.0	100.0
粘度	7500	60
摩擦係数		
フレックス474	0.18	0.11
451SS	0.18	0.18
付着量		
フレックス474	—	0.17
451SS	0.10	0.23

\*ここでは、表1の脚注1～3が適用される。

これ以上詳細にしなくても、当業者は、上記の諸例、及び本明細書中のその他の記述を基にして、本発明を最大限に利用することができるものと考えられる。

(18)

特表平9-503819

その他の実施態様

上記の記述から、当業者は本発明の本質的な特徴を容易に確知することができ、また様々な用途や状況に適合させる為に、本発明の精神、及び範囲から外れることなく、本発明をいろいろと変化させたり、改変させたりすることができる。従って、他の実施態様も請求の範囲に入る。

【図1】

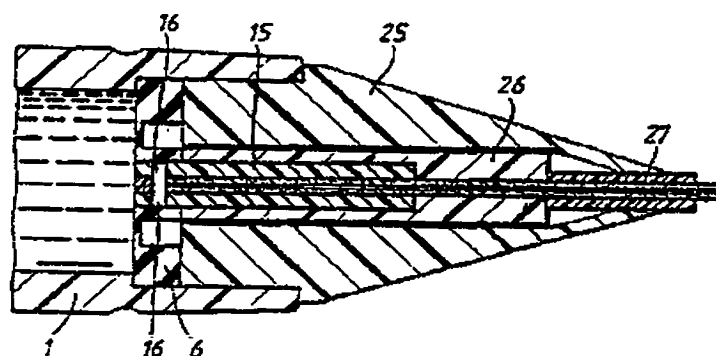


FIG. 1

【図2】

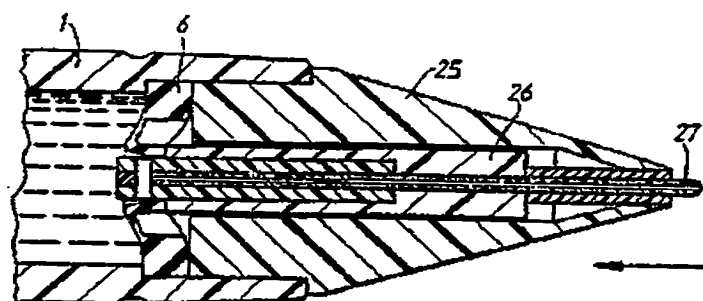


FIG. 2

(19)

特表平9-503819

【図3】

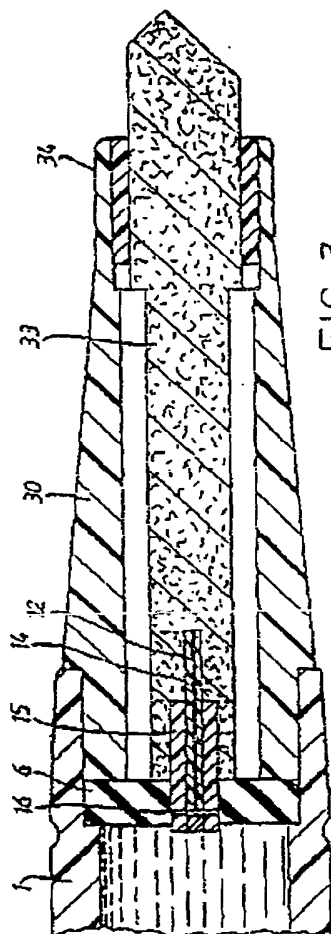


FIG. 3

特表平9-503819

(20)

【図4】

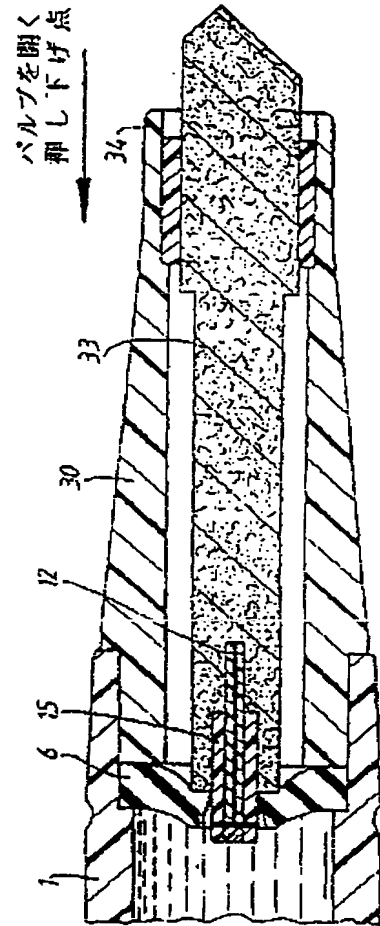


FIG. 4

(21)

特表平9-503819

【図5】

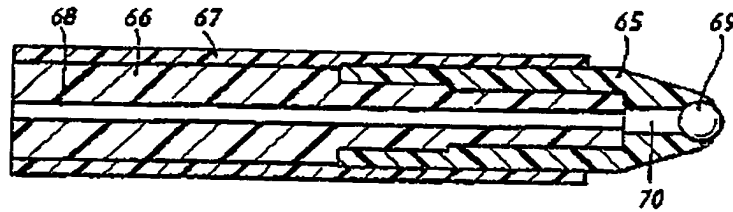


FIG. 5

(22)

特表平9-503819

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US94/11842												
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(s) : COSD 1/18; COSL 61/04; B43K 5/00 US CL : 260/Dig. 38; 523/161; 524/509; 510; 401/206, 209 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 260/Dig. 38; 523/161; 524/509; 510; 401/206, 209 Documentation searched other than minimum: documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US, A, 4,471,079 (ENAMI) 11 September 1984, Column 1, lines 11-64; Column 2, lines 35-61; Column 3, lines 8-64; Column 4, lines 5-44; Column 5, lines 8-59; Column 7, lines 1-68; Column 8, lines 15-63; Column 9, lines 1-59.</td> <td>1-36</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US, A, 4,940,828 (LIN ET AL.) 10 July 1990, Column 3, lines 15-68; Column 4, lines 1-60; Column 5, lines 1-55.</td> <td>1-25</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US, A, 4,391,927 (FARMER, III) 05 July 1983, Column 1, lines 28-65; Column 2, lines 7-57; Column 3, lines 5-51; Column 5, lines 1-40.</td> <td>1-25</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US, A, 4,471,079 (ENAMI) 11 September 1984, Column 1, lines 11-64; Column 2, lines 35-61; Column 3, lines 8-64; Column 4, lines 5-44; Column 5, lines 8-59; Column 7, lines 1-68; Column 8, lines 15-63; Column 9, lines 1-59.	1-36	Y	US, A, 4,940,828 (LIN ET AL.) 10 July 1990, Column 3, lines 15-68; Column 4, lines 1-60; Column 5, lines 1-55.	1-25	Y	US, A, 4,391,927 (FARMER, III) 05 July 1983, Column 1, lines 28-65; Column 2, lines 7-57; Column 3, lines 5-51; Column 5, lines 1-40.	1-25
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y	US, A, 4,471,079 (ENAMI) 11 September 1984, Column 1, lines 11-64; Column 2, lines 35-61; Column 3, lines 8-64; Column 4, lines 5-44; Column 5, lines 8-59; Column 7, lines 1-68; Column 8, lines 15-63; Column 9, lines 1-59.	1-36												
Y	US, A, 4,940,828 (LIN ET AL.) 10 July 1990, Column 3, lines 15-68; Column 4, lines 1-60; Column 5, lines 1-55.	1-25												
Y	US, A, 4,391,927 (FARMER, III) 05 July 1983, Column 1, lines 28-65; Column 2, lines 7-57; Column 3, lines 5-51; Column 5, lines 1-40.	1-25												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>           * Special categories of cited documents:            "A" document defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance            "B" earlier document published on or after the international filing date            "C" document which may serve as a basis for priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)            "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means            "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </td> <td>           "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the applicant's disclosure as to underlying the invention            "X" documents of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone            "Y" documents of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art            "Z" documents members of the same patent family         </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "C" document which may serve as a basis for priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the applicant's disclosure as to underlying the invention "X" documents of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" documents of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" documents members of the same patent family										
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "C" document which may serve as a basis for priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the applicant's disclosure as to underlying the invention "X" documents of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" documents of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" documents members of the same patent family													
Date of the actual completing of the international search 10 FEBRUARY 1995		Date of issuing of the international search report 24 MAR 1995												
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer <i>Renekleavel for</i> PAUL MICHL Telephone No. (703) 308-2331												

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)\*

(23)

特表平9-503819

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/11542

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, A, 4,721,739 (BRENNEMAN ET AL.) 26 January 1988, Column 2, lines 3-65; Column 3, lines 1-59; Column 5, lines 7-58; Column 6, lines 1-55; Column 7, lines 1-65.	1-25
Y	US, A, 4,973,180 (HORI) 27 November 1990, Column 1, lines 46-68; Column 2, lines 1-65; Column 3, lines 1-35; Column 5, lines 1-33.	26-36
Y	US, A, 4,509,876 (HORI) 09 April 1983, see whole document.	26-36

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) July 1992\*

(24)

特表平9-503819

---

 フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, MW, SD, SZ), AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, C N, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, N L, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN

(72)発明者 ニコル, ロイ

イギリス国バークシャー, ワーキングム, ウィナーシェ, レイナース, クロウス, 52

(72)発明者 バックハム, チャールズ クリストファー  
イギリス国バークシャー, クロウソン, オールド, ワーキングム, ロード, 35

(72)発明者 ハルス, フリート

アメリカ合衆国マサチューセッツ州, ダックスバリー, ブリストル, ドライブ, 1

(72)発明者 トンプソン, ジョン

アメリカ合衆国マサチューセッツ州, メッドフォールド, バイン, ストリート, 81



【発行日】平成14年3月19日(2002. 3. 19)

【國際特許分類第7版】

151/05 PHD

161/00 PHD

B43K 8/02 B

日本書紀

2 4 5 6 7

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1

11 8 4 5 7 A

[illegible]

2 4 0 2 4

Figure 1. *Staphylococcus aureus* strains used in this study.

$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) = \frac{\partial L}{\partial x}$

1. 凡在本行开立存款账户的客户，均可向本行申请开立支票。

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

7 2017年12月26日 星期三

1947-1948 1949-1950

3 N E L A C

① 香煙類に適用したタバコ・パイピング用具の防たない形式インソールであつて、前記イ、タラシ組またはこれより高い、管の寸法が長さ1×10、1×11、1×12、1×13、1×14、1×15、1×16、1×17、1×18、1×19、1×20、1×21、1×22、1×23、1×24、1×25、1×26、1×27、1×28、1×29、1×30、1×31、1×32、1×33、1×34、1×35、1×36、1×37、1×38、1×39、1×40、1×41、1×42、1×43、1×44、1×45、1×46、1×47、1×48、1×49、1×50、1×51、1×52、1×53、1×54、1×55、1×56、1×57、1×58、1×59、1×60、1×61、1×62、1×63、1×64、1×65、1×66、1×67、1×68、1×69、1×70、1×71、1×72、1×73、1×74、1×75、1×76、1×77、1×78、1×79、1×80、1×81、1×82、1×83、1×84、1×85、1×86、1×87、1×88、1×89、1×90、1×91、1×92、1×93、1×94、1×95、1×96、1×97、1×98、1×99、1×100、1×101、1×102、1×103、1×104、1×105、1×106、1×107、1×108、1×109、1×110、1×111、1×112、1×113、1×114、1×115、1×116、1×117、1×118、1×119、1×120、1×121、1×122、1×123、1×124、1×125、1×126、1×127、1×128、1×129、1×130、1×131、1×132、1×133、1×134、1×135、1×136、1×137、1×138、1×139、1×140、1×141、1×142、1×143、1×144、1×145、1×146、1×147、1×148、1×149、1×150、1×151、1×152、1×153、1×154、1×155、1×156、1×157、1×158、1×159、1×160、1×161、1×162、1×163、1×164、1×165、1×166、1×167、1×168、1×169、1×170、1×171、1×172、1×173、1×174、1×175、1×176、1×177、1×178、1×179、1×180、1×181、1×182、1×183、1×184、1×185、1×186、1×187、1×188、1×189、1×190、1×191、1×192、1×193、1×194、1×195、1×196、1×197、1×198、1×199、1×200、1×201、1×202、1×203、1×204、1×205、1×206、1×207、1×208、1×209、1×210、1×211、1×212、1×213、1×214、1×215、1×216、1×217、1×218、1×219、1×220、1×221、1×222、1×223、1×224、1×225、1×226、1×227、1×228、1×229、1×230、1×231、1×232、1×233、1×234、1×235、1×236、1×237、1×238、1×239、1×240、1×241、1×242、1×243、1×244、1×245、1×246、1×247、1×248、1×249、1×250、1×251、1×252、1×253、1×254、1×255、1×256、1×257、1×258、1×259、1×260、1×261、1×262、1×263、1×264、1×265、1×266、1×267、1×268、1×269、1×270、1×271、1×272、1×273、1×274、1×275、1×276、1×277、1×278、1×279、1×280、1×281、1×282、1×283、1×284、1×285、1×286、1×287、1×288、1×289、1×290、1×291、1×292、1×293、1×294、1×295、1×296、1×297、1×298、1×299、1×300、1×301、1×302、1×303、1×304、1×305、1×306、1×307、1×308、1×309、1×310、1×311、1×312、1×313、1×314、1×315、1×316、1×317、1×318、1×319、1×320、1×321、1×322、1×323、1×324、1×325、1×326、1×327、1×328、1×329、1×330、1×331、1×332、1×333、1×334、1×335、1×336、1×337、1×338、1×339、1×340、1×341、1×342、1×343、1×344、1×345、1×346、1×347、1×348、1×349、1×350、1×351、1×352、1×353、1×354、1×355、1×356、1×357、1×358、1×359、1×360、1×361、1×362、1×363、1×364、1×365、1×366、1×367、1×368、1×369、1×370、1×371、1×372、1×373、1×374、1×375、1×376、1×377、1×378、1×379、1×380、1×381、1×382、1×383、1×384、1×385、1×386、1×387、1×388、1×389、1×390、1×391、1×392、1×393、1×394、1×395、1×396、1×397、1×398、1×399、1×400、1×401、1×402、1×403、1×404、1×405、1×406、1×407、1×408、1×409、1×410、1×411、1×412、1×413、1×414、1×415、1×416、1×417、1×418、1×419、1×420、1×421、1×422、1×423、1×424、1×425、1×426、1×427、1×428、1×429、1×430、1×431、1×432、1×433、1×434、1×435、1×436、1×437、1×438、1×439、1×440、1×441、1×442、1×443、1×444、1×445、1×446、1×447、1×448、1×449、1×450、1×451、1×452、1×453、1×454、1×455、1×456、1×457、1×458、1×459、1×460、1×461、1×462、1×463、1×464、1×465、1×466、1×467、1×468、1×469、1×470、1×471、1×472、1×473、1×474、1×475、1×476、1×477、1×478、1×479、1×480、1×481、1×482、1×483、1×484、1×485、1×486、1×487、1×488、1×489、1×490、1×491、1×492、1×493、1×494、1×495、1×496、1×497、1×498、1×499、1×500、1×501、1×502、1×503、1×504、1×505、1×506、1×507、1×508、1×509、1×510、1×511、1×512、1×513、1×514、1×515、1×516、1×517、1×518、1×519、1×520、1×521、1×522、1×523、1×524、1×525、1×526、1×527、1×528、1×529、1×530、1×531、1×532、1×533、1×534、1×535、1×536、1×537、1×538、1×539、1×540、1×541、1×542、1×543、1×544、1×545、1×546、1×547、1×548、1×549、1×550、1×551、1×552、1×553、1×554、1×555、1×556、1×557、1×558、1×559、1×560、1×561、1×562、1×563、1×564、1×565、1×566、1×567、1×568、1×569、1×570、1×571、1×572、1×573、1×574、1×575、1×576、1×577、1×578、1×579、1×580、1×581、1×582、1×583、1×584、1×585、1×586、1×587、1×588、1×589、1×590、1×591、1×592、1×593、1×594、1×595、1×596、1×597、1×598、1×599、1×600、1×601、1×602、1×603、1×604、1×605、1×606、1×607、1×608、1×609、1×610、1×611、1×612、1×613、1×614、1×615、1×616、1×617、1×618、1×619、1×620、1×621、1×622、1×623、1×624、1×625、1×626、1×627、1×628、1×629、1×630、1×631、1×632、1×633、1×634、1×635、1×636、1×637、1×638、1×639、1×640、1×641、1×642、1×643、1×644、1×645、1×646、1×647、1×648、1×649、1×650、1×651、1×652、1×653、1×654、1×655、1×656、1×657、1×658、1×659、1×660、1×661、1×662、1×663、1×664、1×665、1×666、1×667、1×668、1×669、1×670、1×671、1×672、1×673、1×674、1×675、1×676、1×677、1×678、1×679、1×680、1×681、1×682、1×683、1×684、1×685、1×686、1×687、1×688、1×689、1×690、1×691、1×692、1×693、1×694、1×695、1×696、1×697、1×698、1×69

2. 62日、クモ出で雨。りよ〜2度(50~2, 900 cpm)であ  
す。ほちほしに泥降のいゝ。

3. 西武インテグリスが、リー・トラフィコに、0.00で売却した。売却金は、売却日に課税のインテグリス。

4. 高圧インパルス放電時、 $0.15-0.5 \mu\text{sec}$  ( $150-500 \text{ cps}$ )  
の範囲、高電圧に昇降する。

[illegible][illegible]

7. 図13、剛性材料のせん断係数、および、せん断係数の非線形化を考慮したせん断係数、  
せん断係数の非線形化係数、 $\alpha$ 。

3. 日記體文例が詳細である。紙張は16開紙で、1頁に1行の文が記されている。

もし、このように、 $\mathcal{H}$  の基底を  $\{e_1, e_2, \dots, e_n\}$  とし、 $\mathcal{H}$  の任意の元  $x$  を  $x = x_1 e_1 + x_2 e_2 + \dots + x_n e_n$  と表わすことができるならば、 $\mathcal{H}$  は有限次元である。このとき、 $\mathcal{H}$  の次元は  $n$  である。

[illegible]

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

|  |  |  |   |
|--|--|--|---|
| (51) International Patent Classification <sup>6</sup> :<br><b>C09D 11/18, C08L 61/04, B43K 5/00</b>  |  | <b>A1</b>  | (11) International Publication Number: <b>WO 95/11283</b>     |
|  |  |  | (43) International Publication Date: 27 April 1995 (27.04.95) |
| (21) International Application Number: <b>PCT/US94/11842</b>   |  | THOMPSON, John [US/US]; 81 Pine Street, Medfield, MA 02052 (US).   |   |
| (22) International Filing Date: 17 October 1994 (17.10.94)   |  | (74) Agents: HANDELMAN, Joseph, H. et al.; Ladas & Parry, 26 West 61st Street, New York, NY 10023 (US).  |   |
| (30) Priority Data:<br>139,225 18 October 1993 (18.10.93) US   |  | (81) Designated States: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO patent (KE, MW, SD, SZ). |   |
| (60) Parent Application or Grant<br>(63) Related by Continuation<br>US 139,225 (CON)<br>Filed on 18 October 1993 (18.10.93)  |  | <b>Published</b><br><i>With international search report.<br/>Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>  |   |
| (71) Applicant (for all designated States except US): THE GILLETTE COMPANY [US/US]; Prudential Tower Building, Boston, MA 02199-4099 (US).   |  |  |   |
| (72) Inventors; and<br>(75) Inventors/Applicants (for US only): LIN, Nan-Jae [US/US]; 6 Shea Circle, Burlington, MA 01803 (US). KLASSMAN, Andrew, R. [US/US]; 5 Margaret Road, Sharon, MA 02067 (US). NICOLL, Roy [GB/GB]; 52 Reynards Close, Womersley, Wokingham, Berkshire RG11 5NU (GB). PACKHAM, Charles, Christopher [GB/GB]; 35 Old Wokingham Road, Crowthorne, Berkshire RG11 6SS (GB). HULSE, Vliet [US/US]; 1 Bristol Drive, Duxbury, MA 02332 (US). |  |  |   |
| (54) Title: <b>LIQUID INK</b>  |  |  |   |
| (57) Abstract<br><br>A non-erasable liquid ink for a marking instrument including a colorant and a solvent and having a water content of about 0-15 % by weight and a viscosity of about 15 to 4,500 cps. Also disclosed is a marking instrument filled with an ink of such a viscosity or lower in its reservoir.   |  |  |   |

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

|    |                          |    |                                       |    |                          |
|----|--------------------------|----|---------------------------------------|----|--------------------------|
| AT | Austria                  | GB | United Kingdom                        | MR | Mauritania               |
| AU | Australia                | GE | Georgia                               | MW | Malawi                   |
| BB | Barbados                 | GN | Guinea                                | NE | Niger                    |
| BE | Belgium                  | GR | Greece                                | NL | Netherlands              |
| BF | Burkina Faso             | HU | Hungary                               | NO | Norway                   |
| BG | Bulgaria                 | IE | Ireland                               | NZ | New Zealand              |
| BJ | Benin                    | IT | Italy                                 | PL | Poland                   |
| BR | Brazil                   | JP | Japan                                 | PT | Portugal                 |
| BY | Belarus                  | KE | Kenya                                 | RO | Romania                  |
| CA | Canada                   | KG | Kyrgyzstan                            | RU | Russian Federation       |
| CF | Central African Republic | KP | Democratic People's Republic of Korea | SD | Sudan                    |
| CG | Congo                    | KR | Republic of Korea                     | SE | Sweden                   |
| CH | Switzerland              | KZ | Kazakhstan                            | SI | Slovenia                 |
| CI | Côte d'Ivoire            | LI | Liechtenstein                         | SK | Slovakia                 |
| CM | Cameroon                 | LK | Sri Lanka                             | SN | Senegal                  |
| CN | China                    | LU | Luxembourg                            | TD | Chad                     |
| CS | Czechoslovakia           | LV | Latvia                                | TG | Togo                     |
| CZ | Czech Republic           | MC | Monaco                                | TJ | Tajikistan               |
| DE | Germany                  | MD | Republic of Moldova                   | TT | Trinidad and Tobago      |
| DK | Denmark                  | MG | Madagascar                            | UA | Ukraine                  |
| ES | Spain                    | ML | Mali                                  | US | United States of America |
| FI | Finland                  | MN | Mongolia                              | UZ | Uzbekistan               |
| FR | France                   |    |                                       | VN | Viet Nam                 |
| GA | Gabon                    |    |                                       |    |                          |

- 1 -

LIQUID INK

The present invention relates to liquid inks. More particularly, it relates to liquid inks for marking instruments.

5           Marking instruments, e.g., pens and markers, have a tip to which a liquid ink is supplied from a reservoir to be applied onto a substrate, such as a sheet of paper, by means of the tip which is moved over the surface of the  
10           substrate to leave a liquid trace.

Traditionally, liquid inks for marking instruments either have a viscosity of about 5 centipoise ("cps") or lower (e.g., for fiber tip pens or fountain pens), or have a viscosity of  
15           about 7,500 cps or higher (e.g., for ball point pens). The latter usually contain a certain amount of a polymeric material(s).

One of the features of the present invention involves non-erasable liquid inks for  
20           marking instruments with a distinctive range of viscosity.

Thus, one aspect of the invention relates to a non-erasable liquid ink, with a water content of about 0-15% by weight, for a  
25           marking instrument. By "erasable ink" is meant an ink, which, after being deposited on a porous substrate, cannot be erased using a conventional

- 2 -

rubbery eraser. The non-erasable ink includes a solvent and a colorant, e.g., a dye or a pigment, dissolved or dispersed in the solvent, and has a viscosity of about 15 to 4,500 cps.

5 More preferred ranges of viscosity include, but are not limited to, about 50 to 2,000 cps, about 100 to 1,000 cps, or about 150 to 600 cps. The viscosity of an ink of this invention described herein is that measured at a shear rate of 300  
10  $\text{sec}^{-1}$  at room temperature. The liquid ink may also contain one or more polymers with averaged molecular weights ranging from about  $1 \times 10^4$  to  $1 \times 10^6$  daltons (preferably, about  $1 \times 10^5$  to  $6 \times 10^5$  daltons) with the total content of the  
15 polymer(s) being about 0.05% to 2.5% by weight of the ink. A more preferred range of the total polymer contents is about 0.05% to 1.0%. It is particularly preferred that the total polymer content be about 0.3%. Examples of suitable  
20 polymers include, but are not limited to, polyvinylpyrrolidone ("PVP") and ketone/formaldehyde resin.

Preferably, one or more lubricants, such as oleic acid or oleic diethanolamine  
25 ("ODEA"), can be incorporated in the liquid ink as to decrease friction resulting either from contact between a marking instrument and the substrate (e.g., paper) onto which a marking is being made, or, in the case of a ballpoint pen,  
30 from contact between the roller ball and the socket, thereby enhancing smoothness in using the marking instrument.

The colorant used in the liquid ink may be either a dye (i.e., which can be  
35 dissolved in a solvent), or a pigment (i.e., which can only be dispersed, rather than dissolved, in a solvent). When a pigment is

- 3 -

used, it is preferred that a gelling agent be also included in the ink so as to prevent pigment sedimentation or ink leakage.

Another aspect of this invention  
5 relates to a non-erasable liquid ink, with a water content of about 0-15% by weight, for a marking instrument which includes (i) one or more polymers with averaged molecular weights ranging from about  $1 \times 10^4$  to  $1 \times 10^6$  daltons,  
10 preferably, about  $1 \times 10^5$  to  $6 \times 10^5$  (e.g., PVP or ketone/formaldehyde resin), (ii) a colorant, and (iii) a solvent, with the total content of the polymer(s) being about 0.05% to 2.5% by weight (more preferably, about 0.05% to 1% by weight)  
15 of the ink. In a particularly preferred embodiment, the total polymer content is about 0.3% by weight. Similarly, whenever necessary, other ingredients, such as a lubricant or a gelling agent, can also be included in the ink.

Note that a colorant incorporated in  
20 an ink of this invention does not include a colored polymer, e.g., polymeric dyestuff. Similarly, a polymer used in this invention is, by definition, not colored. By "polymer" is  
25 meant a macromolecule consisting essentially of repeating units with a molecular weight of at least  $1 \times 10^4$  daltons. A preferred M.W. range is about  $1 \times 10^4$  to  $1 \times 10^6$  daltons. A particularly preferred M.W. range is about  $1 \times 10^5$  to  $6 \times 10^5$   
30 daltons.

Also within the scope of this invention is a marking instrument which includes: a body, a reservoir chamber within the body, and a liquid ink in the chamber. The  
35 liquid ink may be an ink of the present invention as described above, or an ink of a lower viscosity which is most suitable for use

- 4 -

in fiber tip pens or fiber tip highlighters.

Preferably, the marking instrument further includes an ink feed device having a channel for conducting the ink from the chamber to a marking tip, an elastomeric member which partly confines the chamber and supports the feed device with respect to the body, and a valve defined by the feed device and the elastomeric member for controlling communication between the chamber and the channel, whereby the feed device is retractable relative to the body under a force exerted against the tip, and in response to such retraction the chamber is pressurized by deflection of the elastomeric member and the valve is opened to allow the ink to enter the channel from the chamber. Note that the marking instrument constructed in a manner described above may be equipped with a variety of different marking tips (e.g., a roller ball) and is not limited to any particular type of tip.

A further aspect of the present invention relates to a method of making a marking on a substrate, e.g., a piece of paper. The method includes the steps of: providing one of the above-described liquid inks of this invention, and applying the liquid ink against a surface of the substrate forming a marking.

One feature of the invention is the use of the valved ink feed device which allows lower viscosity ink to flow to the marking tip only when the tip is pressed against a writing surface. Without this valve restricting flow to the tip, the lower viscosity ink would tend to leak from the marking tip. By use of this valved ink feed device, lower viscosity ink can now be used, the ink having lower writing

- 5 -

friction when applied.

Other features and advantages of the present invention will be apparent from the following drawings and description of the preferred embodiments, and also from the  
5       appending claims.

The drawings are first briefly described.

10       Figure 1 is an axial cross-section through a forward end portion of a fiber tip pen according to an embodiment of the invention, the valve being shown in a closed condition;

Figure 2 is a view corresponding to Figure 1 but with the valve shown open;

15       Figure 3 is a longitudinal cross-section through a forward end part of a fiber tip highlighting marker in accordance with another embodiment of the invention, the valve being shown closed;

20       Figure 4 is the fiber tip marker of Figure 3 with the valve opened; and

Figure 5 is a marking tip of this invention with a roller ball.

Colorants to be used to prepare a  
25       liquid ink of this invention can either be dyes or pigments. Examples of dyes include, but are not limited to, Solvent Blue 38, Solvent Violet 8, Basic Blue 7, Solvent Red 125, and Solvent Black 46. On the other hand, Pigment Blue 6,  
30       phthalato Blue, Pigment Blue 15.2 and Carbon Black are examples of pigments. More than one dye or pigment can be used in a liquid ink to obtain the desired color, shade and the like. The viscosity of a liquid ink can also be "fine-tuned" by varying its dye content.  
35       

Selection of solvents depends on, among others, the dyes or pigments to be used.



- 6 -

Solvents suitable for preparation of liquid inks include, but are not limited to, diethylene glycol monoethyl ether, phenyl cellosolve, ethylene glycol phenyl ether, dipropylene glycol and octylene glycol. As an example, diethylene glycol monoethyl ether can be used to dissolve Solvent Blue 38. Pigments, on the other hand, can be dispersed in solvents by techniques well known in the art, such as using high shear mixing equipment. Of note, solvents with low volatility (e.g., boiling point higher than 180°C.) and high hygroscopicity are preferred. Also note that more than one solvent can be included in a liquid ink either to improve the solubility of a dye or the dispersion of a pigment, or to "fine-tune" the viscosity of the ink.

However, a more drastic adjustment of viscosity is achieved by incorporating in a liquid ink one or more polymers having averaged molecular weights ranging from about  $1 \times 10^4$  to  $1 \times 10^6$  daltons. Examples of such polymers include, but are not limited to, PVP and ketone/formaldehyde resin. Note that PVP does not only confer viscosity on a liquid ink, it also serves as an elasticizer. By "elasticizer" is meant an ingredient in a liquid ink which makes the ink less likely to build up undesirably at the marking tip of a marking instrument during use. Whenever necessary, a proper elasticizer, regardless of its molecular weight, can also be incorporated in a liquid ink to reduce or eliminate buildup.

Also can be included in a liquid ink of this invention is a lubricant, such as oleic acid or oleic diethanolamine, to reduce the friction which is generated from contact between

- 7 -

a marking instrument and the substrate on which a marking is being made or between the ball and the socket of a ballpoint pen, as well as to prevent hard starting.

5           When a pigment is used to prepare a liquid ink, a gelling agent may also be included in the ink so as to prevent pigment sedimentation or ink leakage. A gelling agent is added to a liquid ink to provide the ink with an yield  
10 point and to make the ink shear thinning, thus retard the sedimentation of pigment.

The liquid ink of this invention is most suitable for use in a marking instrument having a feed device which conducts marking  
15 liquid from the reservoir chamber to the marking tip supported by an elastomeric diaphragm which partly confines the reservoir chamber and forms a valve with the feed device so that, when the tip is applied against a surface, the feed  
20 device retracts causing the diaphragm to pressurize the liquid in the reservoir and open the valve whereby liquid is pumped to the tip.

For examples of such a "diaphragm valve" assembly, we refer to International  
25 Publication No. WO 93/05966 (publication date: April 1, 1993). Figures 5, 6, 7, 8 and 14 of the referenced PCT application have been included in the drawings herein as Figures 1, 2, 3, 4 and 5, respectively.

30           Shown in Figures 1 and 2 herein is a fiber tip pen. A washer 6 is held in a barrel 1 by a nose cone 25 fitted in the forward end and having an axial bore in which a cylindrical piston 26 is accommodated. Extending through a  
35 piston is a fiber rod 27 with a free end

- 8 -

protruding through the leading end of the nose cone to define a writing tip. The ports 16 in the valve sleeve 15 serve to deliver ink from the reservoir chamber to the rear end of the fiber rod when the valve is opened by a force exerted on the writing tip causing the feed valve sleeve consisting of the fiber rod, piston and flex, as shown in Figure 2.

Illustrated in Figures 3 and 4 herein is a fiber tip highlighter. The washer 6 is trapped within the forward end of the barrel 1 by a tubular nose piece 30 fitted to the barrel. A fiber core 33 is located within the nose piece and includes a head portion which is slidably guided relative to the nose piece by a bearing 34, the free end of the head being arranged to protrude from the nose piece and being shaped to define a broad edge for laying down a wide line of marker fluid. The rear end of the core bears on the central region of the central tube defining a feed channel 14 and the valve sleeve 15 recessed to accommodate a central tube defining a feed channel 14 and the valve sleeve 15 surrounding the tube. When the marker tip is pressed against a surface, the core 33 retracts and causes the elastomeric washer 6 to flex rearwardly so that the valve is opened and the reservoir chamber is pressurized, whereby fluid is supplied to the core via the ports 16 and feed channel 14 and flows along the ducts in the core to the tip to be laid down thereby.

Shown in Figure 5 is a roller ball tip assembly which may be fitted into the sleeve of the pens similar to those shown in Figures 1 and 3. A ball housing 65 is telescoped together

- 9 -

with a feed rod 66 within a tubular case 67.  
The feed rod has an axial bore 68 which conducts  
marker fluid to the ball 69. As shown a small  
secondary reservoir 70 is defined by the ball  
housing immediately behind the ball, but this  
may not be needed or could be given a greater  
volume if required.

The two working examples set forth  
below are to be construed as merely  
illustrative, and not limitative of the  
remainder of the disclosure in any way  
whatsoever. A total of eleven different liquid  
inks of this invention, i.e., Formulations 9-1,  
9-2, 9-3, 9-4, 9-5, 9-6, 10-1, 11-1, 11-2, 11-3  
and 13-1 as shown in Tables 1-4, were prepared  
in the two working examples. Formulations 9-0  
and 10-0 as shown in Tables 1-3, on the other  
hand, are both prior art liquid inks.

Code names and abbreviations used in  
Tables 1-4 denote the following solvents, dyes,  
polymers and lubricants:

|        |   |
|--------|---|
| PM 71: | diethylene glycol monoethyl ether,<br>from Ashland Chemical, Dublin, OH                           |
| PM 78: | phenyl cellosolve, from Ashland<br>Chemical, Dublin, OH   |
| PM 74: | oleic acid, from Henbel Emery Group,<br>Hoboken, NJ   |
| PM 83: | dipropylene glycol, from Ashland<br>Chemical, Dublin, OH  |
| PM 81: | polyvinylpyrrolidone PVP K-90 (averaged<br>M.W. $3.6 \times 10^5$ ), from BASF,<br>Parsippany, NJ |
| PM 21: | Solvent Blue 38, from the Gillette<br>Co., Boston, MA   |
| PM 24: | Solvent Violet 8, Neptun Violet Base,   |

- 10 -

from BASF, Parsippany, NJ  
PM 25: Basic Blue 7, Basonyl Blue 636, from  
BASF, Parsippany, NJ  
PM 259: Solvent Black 46, Sepisol Fast Black  
CN, from BIMA, France  
5 Resin SK: a ketone/formaldehyde resin, from Huls  
America, Rockleigh, NJ  
ODEA: oleic diethanolamine, Alkamide DO2805,  
from Rhone-Poulenc, Monmolith  
10 Junction, NJ

EXAMPLE 1: Blue Inks

Seven blue inks, 9-0 through 9-6, were  
prepared, their formulations being shown in  
Table 1 below. The viscosity, the coefficient  
15 of friction, the laydown and the buildup of each  
ink were measured. By "laydown" is meant the  
amount of ink deposited on a substrate from a  
marking instrument.

The viscosity of an ink was measured  
20 at a shear rate of  $300 \text{ sec}^{-1}$  at room temperature  
using a Haake CV-100 Viscometer, made by Haake  
Buchler Instruments, Inc. of Saddle Brook, NJ,  
using ME-15 sensor system.

The writing friction of a ballpoint  
25 pen was measured by a friction tester which used  
a Schaevitz force transducer Model No. STD-G-  
100, manufactured by Schaevitz Engineering  
Corporation, Pennsauken, NJ, to measure  
frictional force for a ballpoint sliding on the  
30 surface of a sheet of paper. The ballpoint pen  
was writing on 60 pound white paper at 22 ft/min  
writing speed, 60 degree from horizontal writing  
angle and at 200 grams writing load.

"Coefficient of friction" is defined as writing  
35 friction divided by writing load.

- 11 -

5       The laydown of a ballpoint pen is measured by a Hartley Write Test Machine, Model W-10, made by The Hartley Company, Costa Mesa, CA, at 22 ft/min writing speed and 125 grams writing load. "Laydown" is defined as milligrams of ink per 185 feet of written line. "Buildup," on the other hand, is defined as the weight of ink (mg) attached to the tip of the marking instrument at the end of a laydown measurement.

10

15       Two different types of ball points, 451 SS point and Flex 474 point, were used to measure the writing friction, laydown and buildup. 451 SS point was made of stainless steel and used 1 mm tungsten carbide ball. Flex 474 point, on the other hand, was made of nickel silver and used 1 mm tungsten carbide ball.

TABLE 1

| <u>FORMULATIONS (% by weight)</u> |            |            |            |            |            |            |            |
|-----------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                   | <u>9-0</u> | <u>9-1</u> | <u>9-2</u> | <u>9-3</u> | <u>9-4</u> | <u>9-5</u> | <u>9-6</u> |
| PM 71                             | 19.8       | 25.8       | 25.5       | 25.6       | 25.5       | 25.7       | 24.8       |
| PM 78                             | 19.8       | 25.8       | 25.5       | 25.5       | 25.5       | 25.7       | 24.8       |
| PM 83                             | 9.9        | 12.8       | 12.7       | 12.7       | 12.6       | 12.7       | 12.3       |
| PM 74                             | 2.0        | 2.0        | 2.0        | 2.0        | 2.0        | 2.0        | 2.0        |
| Resin SK                          | 14.6       | 0.0        | 0.7        | 0.5        | 0.6        | 0.0        | 0.0        |
| PM 81                             | 0.3        | 0.0        | 0.0        | 0.1        | 0.2        | 0.3        | 2.5        |
| PM 21                             | 25.4       | 25.4       | 25.4       | 25.4       | 25.4       | 25.4       | 25.4       |
| PM 24                             | 3.9        | 3.9        | 3.9        | 3.9        | 3.9        | 3.9        | 3.9        |
| PM 25                             | 4.3        | 4.3        | 4.3        | 4.3        | 4.3        | 4.3        | 4.3        |
| Total                             | 100.0      | 100.0      | 100.0      | 100.0      | 100.0      | 100.0      | 100.0      |
| Vis-<br>cosity <sup>1</sup>       | 12500      | 350        | 380        | 400        | 520        | 460        | 4800       |
| Coefficient<br>of Friction        |            |            |            |            |            |            |            |
| Flex-474                          | 0.16       | 0.11       | 0.11       | 0.11       | 0.10       | 0.10       | 0.13       |
| 451SS                             | 0.18       | 0.14       | --         | --         | --         | --         | --         |
| Laydown <sup>2</sup>              |            |            |            |            |            |            |            |
| Flex-474                          | 18.0       | 20.0       | 22.2       | 16.7       | 15.1       | 16.2       | 14.9       |
| 451SS                             | 17.1       | 18.3       | --         | --         | --         | --         | --         |
| Buildup <sup>3</sup>              |            |            |            |            |            |            |            |
| Flex-474                          | 0.37       | 0.47       | 0.27       | 0.90       | 0.13       | 0.10       | 0.10       |
| 451SS                             | 0.13       | 0.30       | --         | --         | --         | --         | --         |

1. in centipoise or cps

2. in mg/185 ft

3. in mg

- 13 -

As shown in Table 1, the viscosity of the inks was adjusted by changing the amounts of two polymers, PM 81 (i.e., PVP) and Resin SK. The writing friction (which is proportional to the coefficient of friction) was greatly reduced when inks of lower viscosity were used.

Three additional blue inks, 11-1, 11-2 and 11-3, were prepared (see Table 2 below). Like 9-5, 11-1, 11-2 and 11-3 all had a polymer content of 0.3% (i.e., 0.3% PVP). However, 11-1 and 11-2 differed from 9-5 in that they contained 10% and 20% more of each of the dyes (i.e., PM 21, PM 24 and PM 25), respectively. 11-3, on the other hand, contained the same amount of total dyes (i.e., PM 21, PM 24 and PM 25) as 9-5, with a PM 24 content being twice that of 9-5. The viscosity, the coefficient of friction and the buildup and the laydown were measured following the same procedures described above. As shown in Table 2, all three inks gave writing friction which was slightly higher than 9-5.

The line intensity of the three inks was also measured using a light reflectance measuring apparatus, Macbeth PCM II, made by Macbeth Division of Kollmorgen Corp. of Newburgh, NY, with filter A. Line intensity is a measure of the darkness of a written line, in this instance, % reflectance. The lower the value for % reflectance, the darker the line. Absolute black would give a zero % reflectance value. As shown in Table 2, all three inks gave satisfactory line intensity.



Page missing at the time of publication

- 15 -

An additional liquid ink, 13-1, was prepared and various properties thereof were measured and compared with those of 11-39-0 and 11-2 (see Table 3 below). Except for the laydown, other properties were determined following the same procedures described above. The laydown was measured using an ANJA Write Test Machine, W-10 Model B, made by Anja Engineering Corporation of Monrovia, CA at 22 ft/min writing speed and 200 grams writing load.

Note that 13-1 differed from 11-3 only in that it only contained a single dye, PM 71. By contrast, three dyes, PM 71, PM 78 and PM 83, were included in 11-3. Since PM 71 has a viscosity lower than that of PM 78 or PM 83, 13-1 is less viscous than 11-3. As shown in Table 3, 13-1 and 11-3 were very similar in terms of writing friction, buildup, laydown and line intensity. Both inks gave a much lower writing friction than 9-0, a prior art ink.

TABLE 3\*

FORMULATIONS (% by weight)

|                             | <u>13-1</u> | <u>11-3</u> | <u>9-0</u> |
|-----------------------------|-------------|-------------|------------|
| PM 71                       | 64.1        | 25.7        | 19.8       |
| PM 78                       | 0.0         | 25.7        | 19.8       |
| PM 83                       | 0.0         | 12.8        | 9.9        |
| PM 74                       | 2.0         | 2.0         | 2.0        |
| Resin SK                    | 0.0         | 0.0         | 14.0       |
| PM 81                       | 0.3         | 0.3         | 0.3        |
| PM 21                       | 22.0        | 22.0        | 25.4       |
| PM 24                       | 7.9         | 7.9         | 3.9        |
| PM 25                       | 3.7         | 3.7         | 4.3        |
| Total                       | 100.0       | 100.0       | 100.0      |
| Vis-<br>cosity              | 150         | 450         | 12500      |
| Coefficient<br>of Friction† | 0.11        | 0.11        | 0.16       |
| Buildup†                    | 0.5         | 0.5         | 0.4        |
| Laydown†                    | 17.8        | 16.9        | 18.0       |
| Line Intensity†             |             |             |            |
| initial                     | 15.5        | 16.6        | 18.3       |
| after 185 ft                | 14.5        | 14.8        | 15.3       |

\* Footnotes 1-3 of Table 1 are applicable here.

† Flex-474 points were used.

- 17 -

**EXAMPLE 2: Black Inks**

Two black inks, 10-0 and 10-1, were prepared (see Table 4 below). 10-0, a prior art high-viscosity ink, had a polymeric content of 27.2%, i.e., 27% of Resin SK and 0.2% of PM 81 (PVP). By contrast, 10-1 did not contain any polymers. As a result, it had a very low viscosity (60 cps) and gave much lower writing friction than 10-0 using the ballpoint pen Flex-474.

TABLE 4

|                            | <u>FORMULATIONS (% by weight)</u> |             |
|----------------------------|-----------------------------------|-------------|
|                            | <u>10-0</u>                       | <u>10-1</u> |
| PM 71                      | 17.8                              | 27.9        |
| PM 78                      | 30.3                              | 47.4        |
| PM 74                      | 1.0                               | 1.0         |
| ODEA                       | 27.0                              | 1.0         |
| Resin SK                   | 27.0                              | 0.0         |
| PM 81                      | 0.2                               | 0.0         |
| PM 259                     | 22.7                              | 22.7        |
| Total                      | 100.0                             | 100.0       |
| Viscosity                  | 7500                              | 60          |
| Coefficient<br>of Friction |                                   |             |
| Flex-474                   | 0.18                              | 0.11        |
| 451SS                      | 0.18                              | 0.18        |
| Buildup                    |                                   |             |
| Flex-474                   | --                                | 0.17        |
| 451SS                      | 0.10                              | 0.23        |

\* Footnotes 1 and 3 of Table 1 are applicable here.

- 19 -

Without further elaboration, it is believed that one skilled in the art can, based on the above working examples and other descriptions herein, utilize the present invention to its fullest extent.

#### OTHER EMBODIMENTS

From the above description, one skilled in the art can easily ascertain the essential characteristics of the present invention, and without departing from the spirit and scope thereof, can make various changes and modifications of the invention to adapt it to various usages and conditions. Thus, other embodiments are also within the claims.

- 20 -

C L A I M S

1. A non-erasable liquid ink for a marking instrument comprising a colorant and a solvent, said ink having a water content of about 0-15% by weight and a viscosity of about 15 to 4,500 cps.
2. The ink of claim 1, wherein said ink has a viscosity of about 50 to 2,000 cps.
3. The ink of claim 2, wherein said ink has a viscosity of about 100 to 1,000 cps.
4. The ink of claim 3, wherein said ink has a viscosity of about 150 to 600 cps.
5. The ink of claim 1, 2 or 3, further comprising one or more polymers with molecular weights ranging from about  $1 \times 10^4$  to  $1 \times 10^6$  daltons with the total content of said one or more polymers being about 0.05% to 2.5% by weight of said ink.
6. The ink of claim 5, wherein the total content of said one or more polymers is about 0.05% to 1.0% by weight of said ink.
7. The ink of claim 6, wherein the total content of said one or more polymers is about 0.3% by weight of said ink.
8. The ink of claim 4, further comprising one or more polymers with molecular weights ranging from about  $1 \times 10^4$  to  $1 \times 10^6$  daltons with the total content of said one or more polymers being about 0.05% to 2.5% by weight of said ink.
9. The ink of claim 8, wherein the total content of said one or more polymers is about 0.05% to 1% by weight of said ink.
10. The ink of claim 9, wherein the total content of said one or more polymers is about 0.3% by weight of said ink.

- 21 -

11. The ink of claim 10, wherein said one or more polymers include polyvinylpyrrolidone.
12. The ink of claim 11, wherein said one or more polymers further include  
5 ketone/formaldehyde resin.
13. The ink of claim 10, further comprising a lubricant.
14. The ink of claim 13, wherein said lubricant is oleic acid or oleic diethanolamine.
- 10 15. The ink of claim 10, wherein said colorant is a pigment.
16. The ink of claim 15, further comprising a gelling agent.
17. A non-erasable liquid ink for a  
15 marking instrument comprising one or more polymers with molecular weights ranging from about  $1 \times 10^4$  to  $1 \times 10^6$  daltons, a colorant and a solvent, with the total content of said one or more polymers being about 0.05% to 2.5% by  
20 weight of said ink and a water content being about 0-15% by weight of said ink.
18. The ink of claim 5, wherein the total content of said one or more polymers is about 0.05% to 1% by weight of said ink.
- 25 19. The ink of claim 6, wherein the total content of said one or more polymers is about 0.3% by weight of said ink.
20. The ink of claim 19, wherein said one or more polymers include polyvinylpyrrolidone.
- 30 21. The ink of claim 20, wherein said one or more polymers further include ketone/formaldehyde resin.
22. The ink of claim 19, further comprising a lubricant.



- 22 -

23. The ink of claim 22, where in said lubricant is oleic acid or oleic diethanolamine.

24. The ink of claim 19, wherein said colorant is a pigment.

5 25. The ink of claim 24, further comprising a gelling agent.

26. A marking instrument which comprises a body, a reservoir chamber within said body, and a non-erasable liquid ink in said chamber, said  
10 ink comprising a colorant and a solvent with a water content of about 0-15% by weight and a viscosity of about 15 to 4,500 cps.

27. The marking instrument of claim 26, wherein said ink has a viscosity of about 50 to  
15 2,000 cps.

28. The marking instrument of claim 27, wherein said ink has a viscosity of about 100 to 1,000 cps.

29. The marking instrument of claim 28, wherein said ink has a viscosity of about 150 to  
20 600 cps.

30. The marking instrument of claim 29, further comprising one or more polymers with molecular weights ranging from about  $1 \times 10^5$  to  
25  $5 \times 10^5$  daltons with the total content of said one or more polymers being about 0.05% to 2.5% by weight of said ink.

31. The marking instrument of claim 30, wherein the total content of said one or more  
30 polymers is about 0.05% to 1% by weight of said ink.

32. The marking instrument of claim 31, wherein the total content of said one or more polymers is about 0.3% by weight of said ink.

35 33. A marking instrument which comprises a

- 23 -

body, a reservoir chamber within said body, and a non-erasable liquid ink in said chamber, said ink comprising one or more polymers with molecular weights ranging from about  $1 \times 10^4$  to  $1 \times 10^6$  daltons, the total content of said one or more polymers being about 0.05% to 2.5% by weight of said ink and a water content of about 0-15% by weight of said ink.

34. The marking instrument of claim 26 or 33, further comprising an ink feed device having a channel for conducting said ink from said chamber to a marking tip, an elastomeric member which partly confines said chamber and supports said feed device with respect to said body, and a valve defined by said feeding device and said elastomeric member for controlling communication between said chamber and said channel, whereby said feed device is retractable relative to said body under a force exerted against said tip, and in response to such retraction said chamber is pressurized by deflection of said elastomeric member and said valve is opened to allow said ink to enter said channel from said chamber.

35. The marking instrument of claim 34, wherein said marking tip is a roller ball.

36. A marking instrument comprising a body, a reservoir chamber within said body, a liquid marking ink in said chamber, an ink feed device having a channel for conducting said ink from said chamber to a marking tip, an elastomeric member which partly confines said chamber and supports said feed device with respect to said body, and a valve defined by said feeding device and said elastomeric member for controlling communication between said

- 24 -

chamber and said channel, whereby said feed device is retractable relative to said body under a force exerted against said tip, and in response to such retraction said chamber is

5      pressurized by deflection of said elastomeric member and said valve is opened to allow said ink to enter said channel from said chamber.

1 / 3

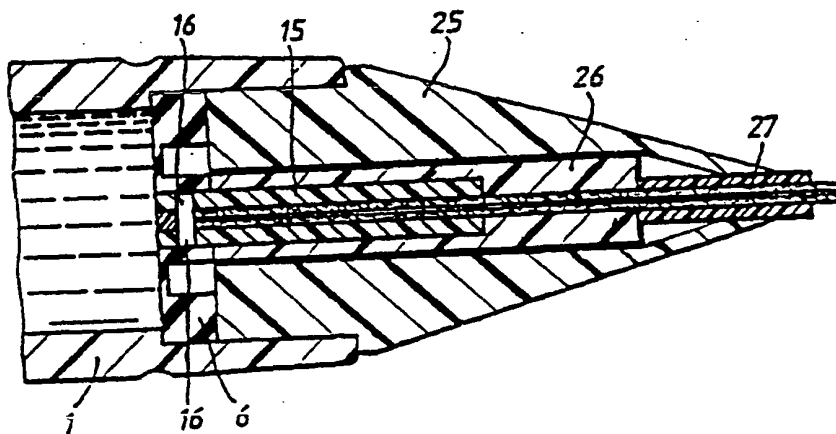


FIG. 1

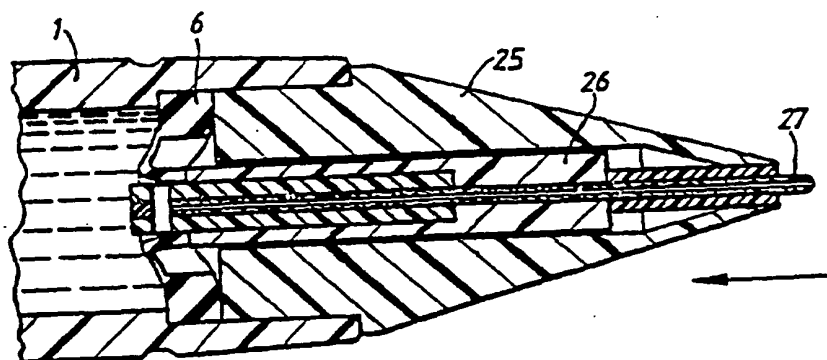


FIG. 2

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

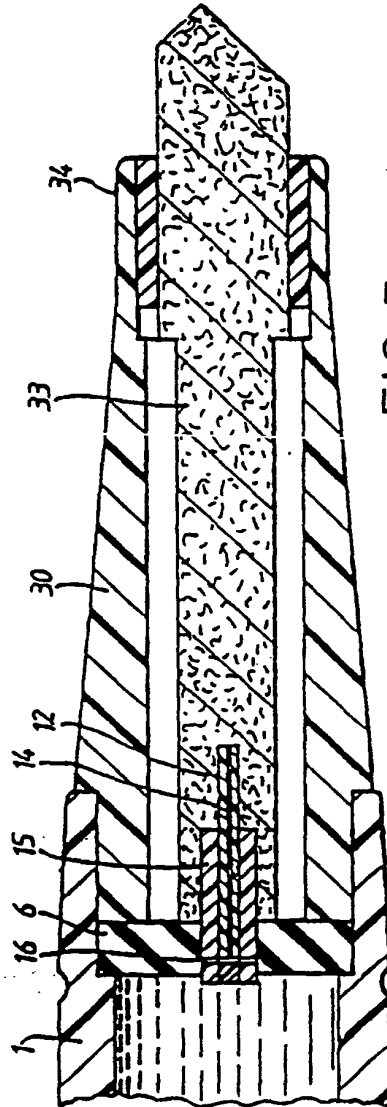


FIG. 3

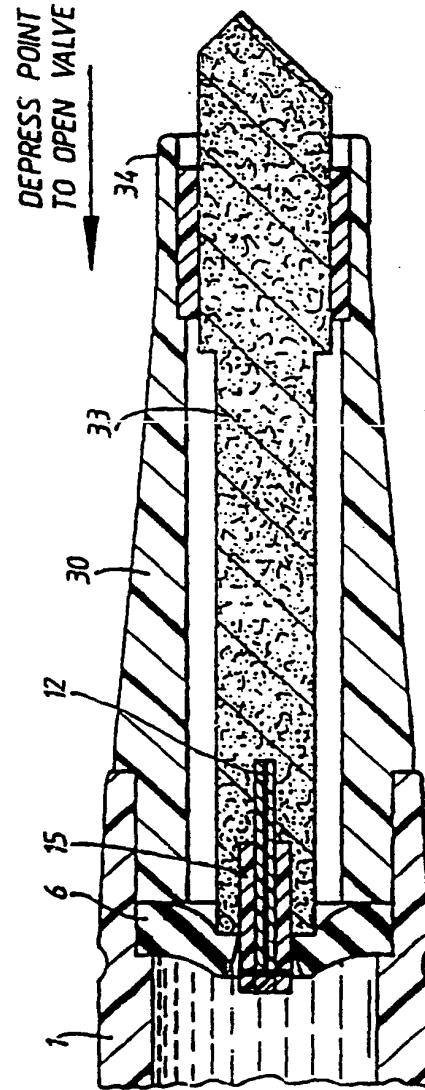


FIG. 4

3 / 3

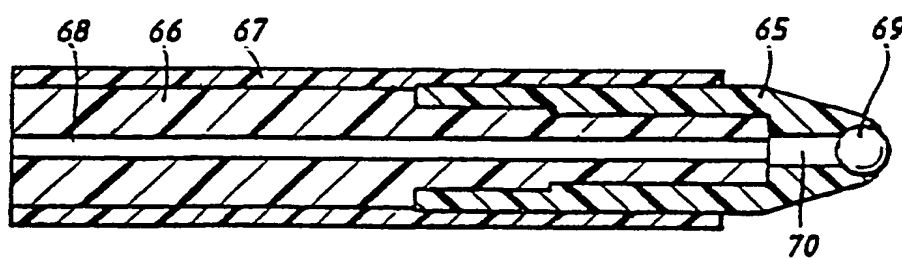


FIG. 5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/11842**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC(6) : CO9D 11/18; CO8L 61/04; B43K 5/00

US CL : 260/Dig. 38; 523/161; 524/509, 510; 401/206, 209

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 260/Dig. 38; 523/161; 524/509, 510; 401/206, 209

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | US, A, 4,471,079 (ENAMI) 11 September 1984, Column 1, lines 11-64; Column 2, lines 35-61; Column 3, lines 8-64; Column 4, lines 5-44; Column 5, lines 8-59; Column 7, lines 1-68; Column 8, lines 15-63; Column 9, lines 1-59. | 1-36                  |
| Y         | US, A, 4,940,628 (LIN ET AL.) 10 July 1990, Column 3, lines 15-68; Column 4, lines 1-60; Column 5, lines 1-55.   | 1-25                  |
| Y         | US, A, 4,391,927 (FARMER, III) 05 July 1983, Column 1, lines 28-65; Column 2, lines 7-57; Column 3, lines 5-51; Column 5, lines 1-40.  | 1-25                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance   | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier document published on or after the international filing date  | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search

10 FEBRUARY 1995

Date of mailing of the international search report

24 MAR 1995

Name and mailing address of the ISA/US  
Commissioner of Patents and Trademarks  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

PAUL MICHL

Telephone No. (703) 308-2351

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/11842

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|---|--|-----------------------|
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| Y   | US, A, 4,721,739 (BRENNEMAN ET AL.) 26 January 1988, Column 2, lines 3-65; Column 3, lines 1-59; Column 5, lines 7-58; Column 6, lines 1-55; Column 7, lines 1-65. | 1-25                  |
| Y   | US, A, 4,973,180 (HORI) 27 November 1990, Column 1, lines 46-68; Column 2, lines 1-65; Column 3, lines 1-35; Column 5, lines 1-33.                                 | 26-36                 |
| Y   | US, A, 4,509,876 (HORI) 09 April 1985, see whole document.   | 26-36                 |